



ESPAÑA

(RAN 6102/10-001)

10 ES	31 NUMERO	446954	10 AI
	32 FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
4038/74	22 de Marzo 1974	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D/A01N	435.832

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE BENZO-KAZOLINA"

71 SOLICITANTE (S)

F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Basilea (Suiza)

72 INVENTOR (ES)

Pierre Bocion, Wijita De Silva y Pavol Winternitz

73 TITULAR (ES)

F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. S.A.

74 REPRESENTANTE

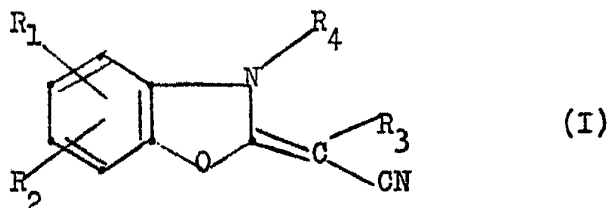
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Propiedad Industrial

CONCEDIDA
17 FEB. 1977.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a derivados de benzoxazolina. Más particularmente, el invento se refiere a derivados de benzoxazolina, a un procedimiento para su preparación, a los agentes reguladores del crecimiento de las plantas que contienen dichos derivados de benzoxazolina y a un procedimiento para la preparación de dichos agentes. El invento se refiere también a un método para la regulación del crecimiento de las plantas por medio de dichos agentes o dichos derivados de benzoxazolina.

5. Los derivados de benzoxazolina proporcionados por el presente invento son compuestos de la fórmula general



15. en la que

- R_1 y R_2 representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo fenílico,
- R_3 representa un grupo ciano, un grupo $R_5\text{OCO}$ en donde R_5 representa un grupo alquílico inferior (C_1-C_8), cicloalquílico (C_3-C_6), alquénílico (C_2-C_8), alquínico (C_2-C_8) o fenílico, un grupo $R_6\text{SO}_2$, en donde R_6 representa un grupo alquílico inferior (C_1-C_8), cicloalquílico (C_3-C_6) o fenílico, un grupo $(R_7)(R_8)\text{NCO}$ en donde R_7 y R_8 representan, cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico inferior (C_1-C_4), cicloalquílico (C_3-C_6), alquénílico (C_2-C_4) o fenílico o R_7 y R_8 junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados representan un anillo de

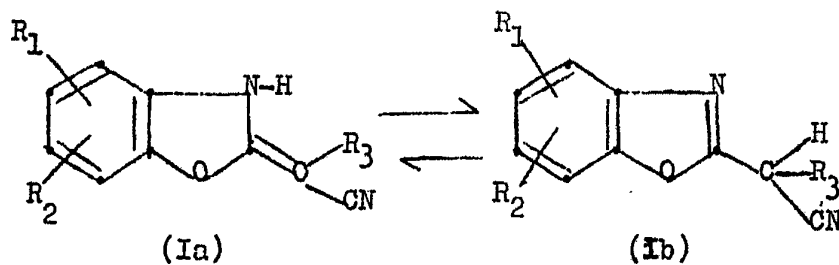
3 a 7 miembros que puede contener un heteroátomo adicional, o un grupo R_9CO en donde R_9 representa un grupo alquílico inferior (C_1-C_4) cicloalquílico (C_3-C_6) o fenílico y

5. R_4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico inferior (C_1-C_4),

y sus sales.

Los compuestos de la fórmula I, en donde R_4 representa un átomo de hidrógeno, existen en forma de una mezcla tautomérica $Ia \rightleftharpoons Ib$

10.



15.

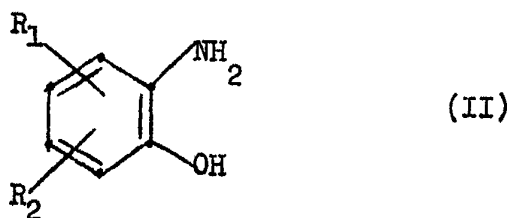
en donde predominan, generalmente, los compuestos de la fórmula Ia. Las formas tautoméricas de los compuestos de la fórmula Ia (o sea, los compuestos de la fórmula Ib) también quedan comprendidos dentro del alcance del presente invento.

20.

De conformidad con el procedimiento proporcionado por el presente invento, los derivados de benzoxazolina antes citados (o sea, los compuestos de la fórmula I anterior y sus sales) se preparan

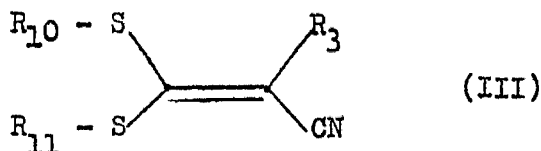
a) haciendo reaccionar un 2-amino-fenol de la fórmula general

25.



en la que

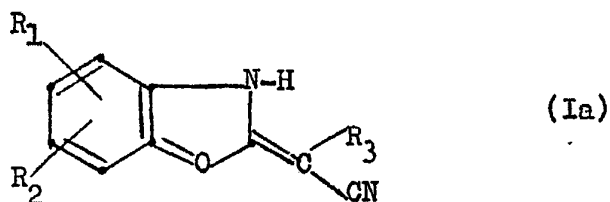
R_1 y R_2 tienen el significado antes indicado, con un 3,3-bis(alquiltio)acrilonitrilo de la fórmula general



en la que

R_3 tiene el significado antes indicado y R_{10} y R_{11} representan, cada uno, un grupo alquílico inferior (C_1-C_4),

10. b) sometiendo a alquilación inferior un compuesto obtenido de la fórmula



en la que

R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado antes indicado, o su tautómero, y, si se desca,

20. c) convirtiendo un compuesto ácido obtenido de la fórmula I en una sal con una base.

En un aspecto preferido de la modalidad a) del procedimiento, se hace reaccionar un 2-amino-fenol de la fórmula II con un 3,3-bis(alquiltio)acrilonitrilo de la fórmula III en un disolvente orgánico inerte. En calidad de disolvente orgánico inerte pueden utilizarse no solo los disolventes próticos sino también los apróticos así como mezclas de estos disolventes. Se prefieren en especial los alcoholes alifáticos de bajo punto de ebullición (por ejemplo metanol o etanol). Cuando se desee

25.

30.

preparar compuestos de la fórmula I en donde R_3 represente un grupo éster (por ejemplo un grupo $R_5\text{OCO}$), se elige convenientemente en calidad de disolvente el alcohol que forma el componente alcohólico del éster para evitar una trans-esterificación.

5.

Mediante catálisis básica es posible acelerar la instauración del equilibrio. Para esta finalidad pueden utilizarse casi todos los catalizadores usuales básicos e inertes. Los catalizadores particularmente apropiados son las bases orgánicas terciarias tales como trietilamina, N-metilpiperidina, N-metilpirrolidina, piridina, etc. Es ventajoso separar continuamente el tiol formado durante la reacción para obtener una reacción tan completa como sea posible.

10.

15.

La temperatura con que se lleva a cabo la reacción puede variar dentro de amplios límites; o sea entre la temperatura del ambiente y el punto de ebullición de la mezcla reaccional particular. Para obtener buenos rendimientos y un producto puro la reacción se lleva a cabo, de preferencia, a la temperatura de ebullición de la mezcla reaccional.

20.

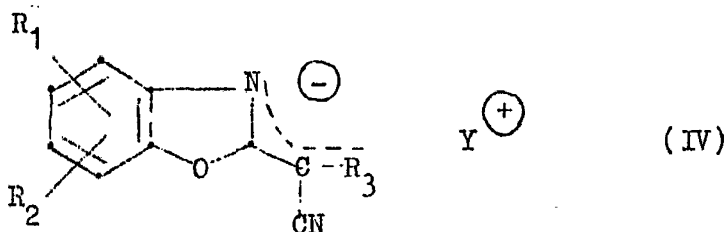
Los productos de la reacción (o sea, los compuestos de la fórmula Ia o Ib) pueden purificarse mediante cristalización a partir de un disolvente apropiado (por ejemplo sulfóxido de dimetilo o dimetilformamida). También es posible disolver estos compuestos en hidróxido alcalinometálico acuoso 2-N y precipitar los compuestos de esta solución utilizando ácido acuoso 2-N.

25.

Según la modalidad b) del presente procedimien-

- to, se somete a alquilación inferior un compuesto de la fórmula Ia o un tautómero respectivo mediante tratamiento con un agente de alquilación inferior. Para esta finalidad se disuelve primero un compuesto de la fórmula Ia o un
5. tautómero respectivo en un alcohol inferior (por ejemplo, metanol o etanol), un éter (por ejemplo dioxano), una di(alquilo inferior)cetona (por ejemplo, acetona), dimetilformamida, un hidrocarburo clorado (por ejemplo, cloroformo, tetracloruro de carbono o cloruro de metileno), un hidrocarburo (por ejemplo benceno) o agua, de preferencia en
10. metanol, etanol o agua o en una mezcla de estos disolventes. Luego se trata la solución así obtenida con el agente alquilante. El agente alquilante utilizado puede ser cualquiera de los agentes alquilantes usuales, tales como,
15. por ejemplo, cloruros, bromuros o yoduros de alquilo inferior o di(alquilo inferior)sulfatos. El tratamiento se lleva a cabo, ventajosamente, a una temperatura comprendida entre 0°C y 80°C, de preferencia a la temperatura del ambiente. La presión con la que se lleva a cabo el tratamiento
20. no es crítica; éste puede llevarse a cabo en un recipiente abierto. Se prefiere someter a alquilación inferior una sal sódica, potásica o amónica de un compuesto de la fórmula Ia o de la fórmula Ib.

- Los compuestos de las fórmulas Ia y Ib son de
25. tipo ácido y, de conformidad con la modalidad c) del presente procedimiento pueden convertirse con una base en una sal de la fórmula general



5.

en la que

R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado antes indicado e Y^+ representa el catión de una base.

10. La preparación de las sales de la fórmula IV puede llevarse a cabo de forma usual tratando un compuesto de la fórmula Ia o Ib con una base en agua o en un disolvente orgánico apropiado de preferencia un alcohol alifático inferior o una mezcla de éste con agua. Después de la evaporación de la solución así formada queda la sal,

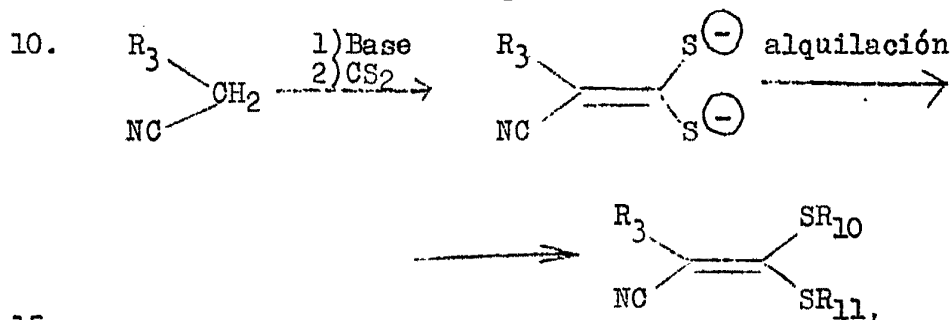
15. la mayoría de las veces, como una sustancia sólida acuoso-soluble. Las bases preferidas para la preparación de estas sales son hidróxidos alcalinometálicos, hidróxidos metálicos alcalinotérreos, aminas primarias, secundarias y terciarias con una cadena lineal o ramificada conteniendo

20. de 1 a 12 átomos de carbono, cicloalquilaminas conteniendo de 3 a 16 átomos de carbono, cicloalquilalquilaminas conteniendo de 3 a 16 átomos de carbono, aralquilaminas conteniendo de 7 a 16 átomos de carbono o arilaminas conteniendo de 6 a 16 átomos de carbono, bases heterocíclicas saturadas o insaturadas tales como, por ejemplo, trietilamina, trietanolamina, ciclohexil-(3,7-dimetiloctil)metilamina, ciclohexil-dimetilamina, piperidina, N-metilpiperidina, morfolina, N-metilmorfolina y piridina.

Los materiales de partida de las fórmulas II y

III antes expuestas, el 2-amino-fenol y el 3,3-bis(alquiltio)-acrilonitrilo, son en su mayor parte compuestos conocidos y pueden prepararse según métodos conocidos.

5. Los 3,3-bis(alquiltio)acrilonitrilos pueden prepararse, por ejemplo, según el esquema reaccional siguiente a partir de compuestos CH-acídicos, disulfuro de carbono y una base (por ejemplo hidróxido potásico o etilato sódico) pasando por un ditiolato de la fórmula V que subsiguientemente se somete a alquilación inferior.



15. En este esquema reaccional. R_3 , R_{10} y R_{11} tienen el significado antes indicado.

20. La expresión "regulador del crecimiento de las plantas", tal como se utiliza en esta descripción, designa, por ejemplo, un compuesto que retarda o bien estimula el desarrollo de las ramas principales o secundarias o los retoños de las plantas. Un compuesto tal es capaz de influir (retardando o estimulando) en la floración, la aparición de las flores, la formación de los retoños o de las ramas, la partenocarpia, la caída del fruto y/o de las hojas y la madurez de los frutos y/o las hojas. Se han de entender además con esta expresión efectos e influencias sobre el transporte de sustancias dentro de las plantas, por ejemplo, un estímulo del flujo de látex y/o

25.

del metabolismo o bien, por ejemplo, un incremento del contenido de azúcar. Los compuestos estabilizan las plantas frente la sequía y las heladas y también frente a sustancias que se denominan "contaminantes atmosféricos" tales como, por ejemplo, dióxido de azufre, ozono, etc.

5.

Por ejemplo, en los arbustos esta actividad reguladora suscita un retardo del crecimiento en altura acompañado de estímulo simultáneo del crecimiento lateral.

Los derivados de benzoxazolina proporcionados por este invento son especialmente útiles en los agentes para la regulación del crecimiento de las plantas. Tienen, en efecto, acción reguladora del crecimiento de las plantas de preemergencia, pero son particularmente útiles cuando se los emplea como reguladores del crecimiento de las

15.

plantas de postemergencia. Estos derivados de benzoxazolina son particularmente activos en las plantas y/o frente a las plantas (sobre todo las jóvenes) siguientes :

a) cereales, como maíz, arroz, trigo, centeno, cebada, avena, etc.;

20.

b) árboles y arbustos; por ejemplo, frutales, (como el manzano, el peral, el melocotonero, el cerezo y el limonero) lo mismo que las plantas de cacao, té, café, los bananeros, los árboles de la goma, los olivos y los nogales;

25.

c) plantas ornamentales, como el ligustro, el hojaranzo, el cedro blanco, el enebro, la rosa, la azalea, el crisantemo, la poinsetia, el ciclamen, la piracanta, la forsitia, las magnolias, las petunias y las bromeliá-

ceas;

d) plantas campestres, como por ejemplo, el algodón, la soja, el cacahuete, el tabaco, el lino, la remolacha azucarera y el ananá;

5. e) vegetales, como las solanáceas (por ejemplo, los tomates), frutos de vaina, calabazas, melones, pepinillos, etc.;

f) bayas, como las fresas, los arándanos, las frambuesas, los mirtilos, las zarzamoras y las grosellas.

10. Además, estos derivados de benzoxazolina son útiles en los viñedos porque reducen la poda de las vides en los viñedos.

15. Para conseguir una distribución uniforme de los derivados de benzoxazolina de este invento en los agentes reguladores del crecimiento de las plantas se mezclan con coadyuvantes, modificadores, diluyentes o agentes acondicionadores convencionales, usualos en los agentes reguladores del crecimiento de las plantas y se formula la mezcla obtenida para proporcionar soluciones, emulsiones, concentrados emulgibles, dispersiones, polvos, granulados o polvos humectables.

20. Los agentes reguladores del crecimiento de las plantas en forma de formulaciones líquidas para aspersión directa pueden prepararse, por ejemplo, en forma de soluciones acuosas (siempre que sea posible) o en forma de soluciones en mezclas disolventes que contengan, por ejemplo, acetona, metanol y dimetilformamida en una relación de 90:8:2 (volumen/volumen).

25. Los concentrados emulgibles que contienen del 25

al 50 % o más de uno o más de los derivados de benzoxazolina de este invento, según sea su solubilidad, pueden prepararse utilizando disolventes apropiados (por ejemplo N-metilpirrolidina, dimetilformamida, etc.). Se adicionan agentes tensioactivos (por ejemplo, agentes humectantes, dispersantes, emulgentes, etc.) en una cantidad suficiente para obtener una formulación que posea las características deseadas.

- 5.
10. Los diferentes tipos de aplicación pueden adaptarse mejor a los numerosos fines para los que es posible usar estos derivados de benzoxazolina si se añaden sustancias que mejoren la dispersión, la adhesión, la penetración y la resistencia a la lluvia. Estas sustancias incluyen
15. ácidos grasos, ceras, resinas, agentes humectantes, emulgentes, aceites minerales, aceites vegetales, agentes ligantes, etc. De modo análogo, puede ensancharse considerablemente el espectro biológico de los derivados de benzoxazolina o de los agentes reguladores del crecimiento de las
20. plantas mediante la adición de sustancias que posean propiedades bactericidas, herbicidas o fungicidas o con la adición de fertilizantes, agentes formadores de quelatos y otros reguladores del crecimiento de las plantas.

- Ejemplos de herbicidas y reguladores del crecimiento que pueden estar presentes en los agentes reguladores de las plantas proporcionados por el presente invento son :
- 25.

el ácido 2,2-dicloropropiónico,
el N-(4-aminobencensulfonil)-metilcarbamato,

- la 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamin-1,3,5-triacina,
el ácido 4-cloro-2-oxobenzotiazolin-3-il-acético,
el 5-bromo-6-metil-3-(1-metil-n-propil)-uracilo,
el 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo,
5. la D,N-etil-2-(fenilcarbamoiloxi)-propionamida,
la N-(4-bromo-3-clorofenil)-N'-metoxi-N'-metil-urea,
el metil-2-cloro-9-hidroxifluoren-9-carboxilato,
la N'-4-(4-clorofenoxi)-fenil-N,N-dimetilurea,
el isopropil-N-(3-clorofenil)-carbamato,
10. el éster dimetílico del ácido 2,3,5,6-tetracloro-
tereftálico (DCPA),
el ácido 2,4-diclorofenoxi-acético,
la 4-isopropilamino-6-metilamino-2-metiltio-1,3,5-
-triacina,
15. el n-butil-9-hidroxifluoren-9-carboxilato,
el etileno,
el ácido naftoxi-acético,
el ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico,
el ácido (\pm) 2-(2,4-diclorofenoxi)-propiónico,
20. el 9,10-dihidro-8a,10a-diazoniofenantreno-2A,
la N'-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilurea,
el ácido giberólico,
el ácido indolilacético,
el ácido indolilbutírico,
25. el 4-hidroxi-3,5-di-yodobenzonitrilo,
la N'-(3,4-diclorofenil)-N-metoxi-N-metilurea,
el ácido 4-cloro-2-metilfenoxi-acético,
el ácido 4-(4-cloro-2-metilfenoxi)-butírico,
el ácido (\pm) 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)-propiónico,

- la N-(benzotiazol-2-il)-N,N'-dimetilurea,
- la N'-(3-cloro-4-metoxifenil)-N,N-dimetilurea,
- la 1,2,3,6-tetrahidro-3,6-dioxopiridacina,
- la N'-(4-clorofenil)-N-metoxi-N-metilurea,
- 5. la N'-(4-clorofenil)-N,N-dimetilurea,
- el ácido naftilacético,
- el ácido N-1-naftilftalamico,
- el éter 2,4-diclorofenil-4-nitrofenílico,
- el 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilico-2A,
- 10. el 3-(m-tolilcarbamoiloxi)-fenilcarbamato,
- el ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico,
- el 4,6-bis-isopropilamino-2-metiltio-1,3,5-triacina,
- la N-(3,4-diclorofenil)-propionamida,
- el isopropil-N-fenilcarbamato,
- 15. la 5-amino-4-cloro-2-fenilpiridacin-3(2H)-ona,
- el ácido N-dimetilamino-succínico,
- el ácido 2-cloroetil-fosforoso,
- el cloruro de tributil-2,4-diclorobencil-fosfonio,
- el ácido 2,4,5-triclorofenoxipropiónico,
- 20. el ácido 2,3,6-triclorobenzoico,
- la 2-cloro-4,6-bis-etilamino-1,3,5-triacina
- el cloroacetato sódico,
- el ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético,
- el 5-cloro-6-metil-3-tercibutiluracilo,
- 25. la 4-etilamino-2-metiltio-6-tercibutilamino-1,3,5-
-triacina-(tercibutrin),
- el ácido 2,3,5-triyodobenzoico,
- el 1,1,4-trimetil-6-isopropil-5-propionil-indano.

Ejemplos de fungicidas que pueden estar presen -

tes en los agentes reguladores del crecimiento de las plantas proporcionados por este invento son :

- la 2,4-dicloro-6-(o-cloroanilin)-S-triacina,
el nitrilo de ácido 2,4,5,6-tetracloroisoftálico,
5. el p-dimetilaminofenildiazosulfonato sódico,
el 1.4-dicloro-2,5-dimetoxibenceno,
el etilen-bis-ditiocarbamato de manganeso,
el etilen-bis-ditiocarbamato de zinc,
el producto de coordinación de zinc y etilen-bis-ditio-
10. carbamato de manganeso.
el metil-1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazol-carbamato,
el 2-(4-tiazol)-bencimidazol y
la cis-N-[(triclorometil)-tio]-4-ciclohexen-1,2-dicarbo-
ximida.
15. Las cantidades de los derivados de benzoxazolina utilizables pueden basarse en los resultados que se exponen más adelante. Sin embargo, se apreciará que estos resultados no son exhaustivo y que, en adición, otros numerosos factores influyen las cantidades utilizadas. Por
20. ejemplo, la cantidad puede variar no solo entre diferentes especies de plantas, sino también dentro de una especie particular (por ejemplo, en dependencia de factores tales como el tamaño y la edad de la planta), el particular derivado que se utilice, la época del año, el tipo del terreno y las condiciones climáticas en el momento de empleo,
25. tales como la temperatura del aire, la intensidad de la luz, la lluvia y el viento. Además, cuando los derivados de benzoxazolina o agentes reguladores del crecimiento entren en contacto con las plantas a través de la irriga-

- gación del terreno serán necesarias concentraciones superiores, ya que, con este tipo de empleo, la planta se trata indirectamente en comparación con un tratamiento directo por aplicación del derivado de benzoxazolina o agente regulador del crecimiento de las plantas sobre las hojas o los tallos (por ejemplo mediante rociado).
- 5.

- Por consiguiente, la cantidad de derivado de benzoxazolina presente en los agentes reguladores del crecimiento de las plantas varia según las plantas que deban controlarse, la cantidad requerida para la aplicación, el método de aplicación, el derivado particular utilizado y el grado de regulación del crecimiento de las plantas que se desee. Por lo general, estos agentes contienen menos del 50% de derivado de benzoxazolina en forma lista para el rociado.
- 10.
- 15.

- En principio, la cantidad de derivado de benzoxazolina que se utiliza se elige de modo que se obtenga un control efectivo de la planta. Por consiguiente, la elección de la cantidad mínima de derivado de benzoxazolina se determina por la cantidad mínima de derivado de benzoxazolina que puede producir el límite más bajo de retardo del crecimiento deseado. La elección de la cantidad máxima de derivado de benzoxazolina utilizada se determina correspondientemente por la cantidad de derivado de benzoxazolina que puede proporcionar el límite superior de retardo del crecimiento deseado. En el caso de tomates, los criterios para un retardo efectivo del crecimiento están establecidos en que es particularmente deseable una planta enana que no reporte ninguna pérdida en la ca-
- 20.
- 25.

- lidad o cantidad del fruto. Los parámetros para una actividad eficaz reguladora del crecimiento en estas plantas son retardo del crecimiento en altura y crecimiento lateral incrementado o no retardado como efecto mínimo y
5. retardo del crecimiento en altura y crecimiento lateral retardado como un efecto máximo. La cantidad de derivado de benzoxazolina correspondiente a estos criterios o que los realiza se determina por medio de estos aspectos, por ejemplo, de la tomatera. Para obtener la máxima acción reguladora del crecimiento de post-emergencia, se utilizan
 10. cantidades de 0,01 kg a 10 kg o más por hectárea, basándose en estas cantidades sobre el peso del derivado de benzoxazolina. De modo análogo, la máxima acción reguladora del crecimiento de post-emergencia se obtiene, por lo general,
 15. utilizando cantidades comprendidas entre 0,05 kg y 1 kg o más de derivado de benzoxazolina por hectárea. Una gama preferida para las soluciones rociables que se encuentra entre 10 partes por millón y 100.000 partes por millón según sea la especie de la planta que deba tratarse y el derivado de
 20. benzoxazolina particular que se elija. Una cantidad especialmente preferida se encuentra entre 50 partes por millón y 1000 partes por millón.

- Otra ventaja de estos derivados de benzoxazolina radica en la ausencia de todo efecto duradero sobre las
25. plantas o de acción reguladora que perdure en el terrono. Estos derivados se descomponen lentamente y existe, por tanto, una reducción consecuente de la actividad. Este efecto reporta ventajas, porque
- a) se logra un efecto de brevedad que puede prolongar-

se mediante consecutivo tratamiento ulterior;

b) las condiciones normales de crecimiento de la planta aparecen a medida que va decreciendo la actividad, y

c) no quedan en la planta o en el terreno residuos nocivos.

5.

La duración del efecto retardador varía según el derivado de benzoxazolina que se utilice y de otros factores tales como el tipo de planta tratada, condiciones climáticas, etc.

10.

Aunque los derivados de benzoxazolina proporcionados por el presente invento poseen actividad reguladora del crecimiento de las plantas son virtualmente atóxicos para los animales.

15.

Se comprenderá, lógicamente, que no todos los derivados de benzoxazolina son activos contra todas las plantas. Sin embargo, cada uno de los derivados de benzoxazolina poseen actividad contra una planta o plantas específicas y esta actividad es una función del derivado particular. Según resultará evidente de cuanto sigue, una

20.

ventaja particular del presente invento estriba en que los agentes reguladores del crecimiento de las plantas poseen actividad reguladora del crecimiento de las plantas de pre-emergencia y de post-emergencia cuando se utilizan para el tratamiento de diversas plantas, siendo extremadamente

25.

amplia la gama de plantas. La actividad reguladora del crecimiento de estos derivados de benzoxazolina resultará evidente de las pruebas que siguen, para determinar la actividad de post-emergencia.

Se rocian diversas concentraciones de derivados

de benzoxazolina sobre la planta de modo que se obtenga un revestimiento de rociado completo o que las raíces se rieguen con exactamente la solución suficiente de derivado de benzoxazolina para la maceta en que se halla la planta sin que se derrame líquido en el subsuelo (la cantidad requerida se determina previamente en una prueba en blanco utilizando agua).

5.

Por ejemplo, se tratan pepinillos de la variedad "Chinese serpent" en el 8º a 10º estadio de foliación con concentraciones de 0,05 a 0,15 kg/ha de 2-benzoxazoliniliden-malonitrilo, formado como un polvo humectable de la composición siguiente:

10.

	2-benzoxazoliniliden-malonitrilo	50,0 %
	Tensiofix IX espec. 1)	3,5 %
15.	Tensiofix BCZ 2)	2,0 %
	Kaolin B 24	44,5 %

1) Mezcla de derivados de alquilfenol no iónicos, productos de condensación de óxido de polietileno-alquilfenol y dodecilsulfonatos aniónicos.

20.

2) Alquilsulfonato.

Para esta finalidad se dispersa en agua el polvo humectable y se rocian 1.000 l/ha de esta dispersión. Esto significa que, de acuerdo con la formulación anterior, se dispersan en 1000 litros de agua 100 g o 300 g de polvo humectable conteniendo 50 g o 150 de derivado de benzoxazolina y se aplican a 1 hectárea.

25.

Los resultados, que se exponen en la tabla 1 que sigue, muestran el aumento de rendimiento de las plantas tratadas en comparación con los testigos sin tratar.

El rendimiento de los testigos sin tratar se indica, arbitrariamente, como del 100 %.

TABLA I

5.	Derivado de benzoxazolina	Concentración en kg de substancia activa/ha.	Rendimiento %
	2-benzoxazoliniliden-malonitrilo	0,05 0,15	156 252
	Sin tratamiento	-	100

10. En otra prueba se trata alforfón (*Fagopyrum vulg.*) con una mezcla rociable conteniendo 1 % del derivado de benzoxazolina, 2,5 % de caolin y 96,5 % de agua. Se rocian 1000 l/ha (10 kg de derivado de benzoxazolina por ha.) de forma que se obtenga una completa cubrición por rociado.

15. Se evalúan los resultados dos semanas después del tratamiento registrando la alteración del crecimiento (efecto 1) y la necrosis (efecto 2) en tanto por ciento basado sobre los testigos sin tratar en donde la alteración del crecimiento y la necrosis es de 0%. Para registrar la alteración del crecimiento se toma como base las variaciones de los brotes, hojas y tallos. Los resultados se recogen en la tabla 2 que sigue.

20.

TABLA 2

25.	Derivado de benzoxazolina	Efecto 1 en %	Efecto 2 en %
	éster metílico del ácido 2-benzoxazoliniliden-cianoacético	30	20
	(5-fenil-2-benzoxazoliniliden)-malonitrilo	0	20
	2-benzoxazoliniliden-fenilsulfonil-acetonitrilo	30	80

TABLA 2 (Cont.)

	Derivado de benzoxazolina	Efecto 1 en %	Efecto 2 en %
	3-metil-benzoxazoliniliden-malonitrilo	20	0
5.	anilida de ácido 2-benzoxazoliniliden- -cianoacético	0	30
	amida de ácido 2-benzoxazoliniliden- -cianoacético	30	30
	2-benzoxazoliniliden-benzoilacetonitrilo	60	0
10.	éster butílico de ácido 2-benzoxazoliniliden- -cianoacético	20	0
	éster ciclohexílico de ácido 2-benzoxazoliniliden- -cianoacético	10	0
	éster alílico de ácido 2-benzoxazoliniliden- -cianoacético	30	10
15.	éster propargílico de ácido 2-benzoxazoliniliden- -cianoacético	30	10
	éster fenílico de ácido 2-benzoxazoliniliden- -cianoacético	20	0
	N-dimetilamida de ácido 2-benzoxazoliniliden- -cianoacético	30	10
	N-ciclohexilamida de ácido 2-benzoxazoliniliden- -cianoacético	30	10
20.	morfolida de ácido 2-benzoxazoliniliden- -cianoacético	40	20
	N-propilamida de ácido 2-benzoxazoliniliden- -cianoacético	30	0
	2-benzoxazoliniliden-malonitrilo	30	20
25.	sal trietilamínica de 2-benzoxazoliniliden- -malonitrilo	30	30
	sal ciclohexil-(3,7-dimetiloctil)-metilamónica de 2-benzoxazoliniliden- -malonitrilo	30	80
	sal trietanolamónica de 2-benzoxazoliniliden- -malonitrilo	40	20
	sal amónica de 2-benzoxazoliniliden- -malonitrilo	0	50

TABLA 2 (cont.)

Derivado de benzoxazolina	Efecto 1 en %	Efecto 2 en %
5. sal sódica de 2-benzoxazoliniliden- -malonitrilo	0	60
sal potásica de 2-benzoxazolinili - den-malonitrilo	0	50
Testigo	0	0

10. En otro experimento se determinó el número de flores y frutos maduros sobre hierba mora (*Solanum nigrum*). Para este fin se rociaron las plantas hasta la saturación con una concentración de 500 partes por millón y 1000 partes por millón de derivado de benzoxazolina. Al cabo de 6 semanas se determina, por contado, el número de flores y, 15. simultáneamente, también el número de frutos maduros por planta. Los resultados se recogen en la Tabla 3 que sigue, siendo cada valor una media de 5 plantas.

TABLA 3

Derivado de benzoxazolina	Nº de flores		Nº de frutos maduros	
	Concentración		Concentración	
	1000 ppm	500 ppm	1000 ppm	500 ppm
20. 2-benzoxazoliniliden-malonitrilo	36,6	33,8	3,6	2,8
25. sal trietanolamónica de 2-benzoxazoliniliden-malonitrilo	34,4	29,6	1,4	3,8
sal amónica de 2-benzoxazoliniliden-malonitrilo	34,6	40,6	3,8	1,2
éster metílico de ácido 2-benzoxazoliniliden-cianoacético	27,6	28,2	5,4	4,8
Testigo	25,6		2,8	

Por consiguiente, se apreciará que este invento incluye dentro de su alcance:

5. a) un agente regulador del crecimiento de las plantas que contienen una cantidad efectiva de uno o más derivados de benzoxazolina antes expuestos en asociación con un material de vehículo compatible;
10. b) un procedimiento para la preparación de un agente regulador del crecimiento de las plantas tal como se ha expuesto en a) mediante la mezcla de una cantidad efectiva de uno o más derivados de benzoxazolina tal como se ha expuesto anteriormente con un material de vehículo compatible, y
15. c) un método para la regulación del crecimiento de las plantas, cuyo método comprende tratar las plantas, cuyo crecimiento debe regularse, con una cantidad efectiva de un agente tal como se ha definido en a) o con una cantidad efectiva de un derivado de benzoxazolina tal como se ha expuesto anteriormente.

20. Los ejemplos que siguen ilustran el procedimiento proporcionado con el presente invento.

EJEMPLO 1

25. Se mantienen en reflujo, durante 4 horas, 8,5 g (0,05 M) de 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilonitrilo y 6,0 g (0,55 M) de 2-aminofenol en 200 cc de metanol o etanol, se evapora a continuación en vacío hasta sequedad y se forma una pasta con el residuo con 20 cc de metanol o etanol. Se separan los cristales por filtración bajo succión, se lavan con 10 cc de etanol y se seca. Se obtiene un producto bruto de punto de fusión alrededor de 240°-300°C (des-

composición).

- Para la purificación puede disolverse el producto en 60 cc de dimetilformamida caliente y tratarse la solución todavía caliente con 30 cc de agua para obtener 2-benzoxazoliniliden-malonitrilo. Alternativamente el producto puede disolverse en 100 cc de hidróxido sódico acuoso 2-N, filtrarse y precipitar el producto desecado del filtrado con 100 cc de ácido clorhídrico 2-N.
- 5.

EJEMPLO 2

10. Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, utilizando en lugar de 2-aminofenol, una cantidad equivalente de 2-amino-4-fenilfenol en etanol y manteniendo la mezcla bajo reflujo en presencia de 1 cc de trimetilamina durante 60 horas. Se cristaliza el producto bruto en acetona, obteniéndose (5-fenil-2-benzoxazoliniliden)-malonitrilo de punto de fusión de alrededor de 236°C (descomposición).
- 15.

EJEMPLO 3

20. Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, utilizando en lugar de 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilo-nitrilo, una cantidad equivalente de éster metílico de ácido 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrílico. Se obtiene éster metílico de ácido 2-benzoxazoliniliden-cianoacético de punto de fusión 270-273°C (descomposición) (en metanol).
- 25.

EJEMPLO 4

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, utilizando, en lugar de 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilonitrilo, una cantidad equivalente de

éster butílico de ácido 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrílico en butanol. Se obtiene éster butílico de ácido 2-benzoxazoliniliden-cianoacético de punto de fusión 116°-119°C [en acetato de etilo/hexano -(1:4)].

5. El éster butílico de ácido 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrílico utilizado como material de partida puede prepararse como sigue :

Se lavan 34,9 g (0,8 M) de una suspensión al 55% de hidruro sódico con benceno absoluto y se suspenden en

10. 1000 cc de benceno y, mientras se agita, se instilan a 25° C, durante un período de 2 horas, 56,4 g (0,4 M)

de éster butílico de ácido cianoacético. A continuación se adicionan 30,4 g (0,4 M) de disulfuro de carbono, se agita la mezcla a 25°C durante 20 horas, se instilan

15. 113,5 g (0,8 M) de yoduro metílico durante un período de 1 hora y se calienta la mezcla en reflujo durante 1 hora. Se extrae la mezcla tres veces con 500 cc de hidróxido sódico acuoso 2-N cada vez, se lava hasta neutralidad, se seca y se evapora.

20. Se purifica el producto bruto (41,9 g) mediante cromatografía sobre gel de sílice; se obtiene éster butílico de ácido 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrílico en forma de un aceite viscoso.

EJEMPLO 5

25. Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, utilizando, en lugar de 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilonitrilo, una cantidad equivalente de 3,3-bis(metiltio)-2-fenilsulfonil-acrilonitrilo y mante-

niendo la mezcla bajo reflujo durante 34 horas. Se obtiene 2-benzoxazoliniliden-fenilsulfonilacetonitrilo de punto de fusión 215°-217,5°C (en etanol).

5. El 3,3-bis(metiltio)-2-fenilsulfonilacrilonitrilo utilizado como material de partida puede prepararse como sigue :

10. Se instilan a 25° C y al mismo tiempo que se agita 15,2 g (0,2 M) de disulfuro de carbono a una solución de 16,0 g (0,4 M) de hidróxido sódico y 36,2 g (0,2 M) de fenilsulfonilacetonitrilo. Después de vigorosa agitación durante 3 horas se instilan, durante un período de 1 hora y media y a 10°-15°C, 55,5 g (0,44 M) de sulfato de dimetilo. Se separan los cristales por filtración bajo succión, se lavan con agua y por último con una pequeña cantidad de etanol y luego se secan.

15. Se obtiene 3,3-bis(metiltio)-2-fenilsulfonilacrilonitrilo de punto de fusión 99-101° C. En cloruro de metileno/hexano el punto de fusión es de 108°-110°C.

EJEMPLO 6

20. Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando en lugar de 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilonitrilo, una cantidad equivalente de 3,3-bis(metiltio)-2-benzoilacrilonitrilo y manteniendo la mezcla bajo reflujo durante 2 horas. Se obtiene 2-benzoxazoliniliden-benzoilacetonitrilo de punto de fusión

25. 207-208°C (en metanol).

EJEMPLO 7

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando, en lugar de 3,3-bis(metiltio)-

5. -2-cianoacrilonitrilo, una cantidad equivalente de 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilamida y manteniendo la mezcla bajo reflujo durante 12 horas. Se obtiene amida de ácido 2-benzoxazoliniliden-cianoacético de punto de fusión 220-222°C (descomposición) (en metanol).

EJEMPLO 8

10. Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, utilizando en lugar de 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilonitrilo, una cantidad equivalente de 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilanilida y manteniendo la mezcla bajo reflujo durante 9 horas. Se evapora la mezcla hasta sequedad en vacío, se disuelve en 200 cc de metanol y se calienta hasta ebullición durante 3 horas más. Se obtiene anilida de ácido 2-benzoxazoliniliden cianoacético de punto de fusión 231-233°C (en metanol).
- 15.

EJEMPLO 9

20. Se disuelven 9,15 g (0,05 M) de 2-benzoxazoliniliden-malonitrilo y 16,0 g (0,4 M) de hidróxido sódico en 500 cc de agua. Se lleva la solución a 5°C mientras se agita y, durante un período de una hora, se instilan 25,2 g (0,2 M) de sulfato de dimetilo. Se separan los cristales por filtración bajo succión, se lavan con agua y se secan.
- 25.

Se obtiene 3-metil-benzoxazoliniliden-malonitrilo de punto de fusión 198-200°C.

EJEMPLO 10

Se disuelven 1,8 g (0,01 M) de 2-benzoxazo -

liniliden-malonitrilo y 0,4 g (0,01 M) de hidróxido sódico en 35 cc de una mezcla de metanol/agua (6:1), neutralizada con un pequeño exceso de 2-benzoxazoliniliden-malonitrilo, se separa por filtración el material de partida no disuelto y se evapora la solución límpida hasta sequedad en vacío.

5.

Se obtiene sal sódica de 2-benzoxazoliniliden-malonitrilo en forma de un polvo incoloro (punto de fusión $> 300^{\circ} \text{C}$) que tiene muy buena solubilidad en agua y en metanol.

10.

EJEMPLO 11

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 10 utilizando, en lugar de hidróxido sódico, una cantidad equivalente de hidróxido potásico en agua a 60°C . Se obtiene sal potásica de 2-benzoxazoliniliden-malonitrilo de punto de fusión $> 300^{\circ} \text{C}$.

15.

EJEMPLO 12

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 10 utilizando, como base, una cantidad equivalente de una solución acuosa de amoníaco en metanol. Se evapora la solución, se disuelve el residuo en 20 cc de metanol y se trata con 100 cc de benceno. Se separan por filtración los cristales bajo succión, se lavan con benceno y se secan. Se obtiene sal amónica de 2-benzoxazoliniliden-malonitrilo de punto de fusión $240-275^{\circ} \text{C}$ (descomposición) que resulta menos soluble en agua que las sales previamente descritas, pero posee una buena solubilidad en metanol.

20.

25.

EJEMPLO 13

- Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 10 utilizando, como base, una cantidad equivalente de trietanolamina en 30 cc de metanol. Al cabo de varios días solidifica el aceite viscoso así obtenido. Se forma una pasta con la masa cristalina y 50 cc de éter, se separan los cristales por filtración bajo succión, se lavan con éter y se secan. Se obtiene sal trietanolamónica de 2-benzoxazolinilidén-malonitrilo de punto de fusión 97°-100°C.
- 5.

10.

EJEMPLO 14

- Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 10 utilizando, como base, una cantidad equivalente de trietilamina en 30 cc de metanol. Se obtiene sal trietilamónica de 2-benzoxazolinilidén-malonitrilo en forma de un aceite viscoso ($n_D^{20} = 1,5772$) que no se pudo cristalizar.
- 15.

EJEMPLO 15

- Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 10 utilizando, como base, una cantidad equivalente de ciclohexil-(3,7-dimetil-octil)-metilamina en 80 cc de metanol. Se obtiene sal ciclohexil-(3,7-dimetil-octil)-metilamónica de 2-benzoxazolinilidén-malonitrilo en forma de un aceite viscoso que resulta solo ligeramente soluble en agua, pero que tiene buena solubilidad en metanol al 50%.
- 20.

EJEMPLO 16

- Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando, en lugar de 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilonitrilo, una cantidad equivalente de éster fenílico de ácido 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrílico en etanol. Se obtiene éster fenílico de ácido 2-benzoxazolinilidén-ciano-
- 25.

acético de punto de fusión 236^o-237^oC (descomposición)
(en acetona).

5. El éster fenílico de ácido 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrílico utilizado como material de partida puede prepararse de modo análogo al descrito en el ejemplo 4. Como disolvente se utiliza 1,2-dimetoxietano. Después de completada la reacción se separa por destilación el disolvente en vacío, se disuelve el residuo en 500cc de cloruro de metileno y se sacude cuatro veces con 500cc de agua cada vez.
10. Después del secado de la fase de cloruro de metileno sobre sulfato sódico y de destilar el disolvente se obtiene, como producto bruto, éster fenílico de ácido 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrílico que se purifica mediante cristalización: p. f. 75^o-76^oC [en cloruro de metileno/hexano(1:3)].

15.

EJEMPLO 17

- Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, utilizando, en lugar de 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilonitrilo, una cantidad equivalente de éster ciclohexílico de ácido 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrílico en 100cc de sulfóxido de dimetilo y manteniendo la reacción durante 12 horas a 130^oC. Se vierte la mezcla en 500 cc de agua y se extrae cuatro veces con 200 cc de éter cada vez.
20. Se lavan los extractos etéreos combinados con agua, se secan sobre sulfato sódico y se evaporan. Se obtiene éster ciclohexílico de ácido 2-benzoxazoliniliden-cianoacético de punto de fusión 143^o-145^oC [en acetato de etilo/éter (1:3)].
- 25.

El éster ciclohexílico de ácido 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrílico utilizado como material de partida

se prepara de modo análogo al descrito en el ejemplo 4. El producto bruto se fracciona en vacío. Se obtiene el producto en forma de un aceite viscoso de punto de ebullición 157^o-159^oC/0,04 Torr.

5.

EJEMPLO 18

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando, en lugar de 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilonitrilo, una cantidad equivalente de éster alílico de ácido 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrílico en 100 cc de alcohol alílico y manteniendo la mezcla bajo reflujo durante 7 horas. Se obtiene éster alílico de ácido 2-benzoxazoliniliden-cianoacético de punto de fusión 181^o-183^oC (en acetato de etilo).

10.

15.

El éster alílico de ácido 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrílico utilizado como material de partida se prepara de modo análogo al descrito en el ejemplo 4. El producto bruto se fracciona en vacío. Se obtiene el producto en forma de un aceite viscoso; punto de ebullición 125^o-132^oC/0,04 Torr; punto de fusión 36^o-37,5^oC.

20.

EJEMPLO 19

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando, en lugar de 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilonitrilo, una cantidad equivalente de éster propargílico de ácido 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrílico en 100 cc de alcohol propargílico y manteniendo la mezcla bajo reflujo durante 2 horas. Se obtiene éster propargílico de ácido 2-benzoxazoliniliden-cianoacético de punto de fusión 258^o-259^oC (descomposición) (en acetona).

25.

El éster propargílico de ácido 3,3-bis(metil -

5. tio)-2-cianoacrilico utilizado como material de partida se prepare de modo análogo al descrito en el ejemplo 4. En calidad de disolvente se utiliza 1,2-dimetoxietano. Después de completada la reacción se separa por destilación el disolvente en vacío, se disuelve el residuo en 500 cc de cloruro de metileno y se sacude cuatro veces con 500 cc de agua cada vez. El producto bruto obtenido después de secar la fase orgánica sobre sulfato sódico y de destilar el disolvente se purifica mediante cristalización; punto de fusión 77-79°C [en cloruro de metileno/hexano (1:3)].

EJEMPLO 20

15. Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando, en lugar de 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilonitrilo, una cantidad equivalente de morfolida de ácido 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilico y manteniendo la mezcla bajo reflujo durante 24 horas. Se obtiene morfolida de ácido 2-benzoxazoliniliden-cianoacético de punto de fusión 217-219°C (en etanol).
20. La morfolida de ácido 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilico utilizada como material de partida se prepara de modo análogo al descrito en el ejemplo 4. En calidad de disolvente se utiliza 1,2-dimetoxietano. Después de completada la reacción se separa por destilación el disolvente en vacío, se disuelve el residuo en 500 cc de cloruro de metileno y se agita cuatro veces con 500 cc de agua cada vez. El producto bruto obtenido después de secar la fase orgánica y destilar el disolvente se purifica mediante cromatografía sobre gel de sílice. El producto
- 25.

se obtiene en forma de un aceite que solidifica en cristales después de permanecer en reposo durante un tiempo considerable; punto de fusión 55°-57°C.

EJEMPLO 21

5. Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando, en lugar de 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilonitrilo, una cantidad equivalente de 3,3-bis(metiltio)-2-ciano-N-ciclohexil-acrilamida y manteniendo la mezcla bajo reflujo durante 12 horas. Se obtiene N-ciclohexilamida de ácido 2-benzoxazoliniliden-2-cianoacético de punto de fusión 185°-187°C (en acetato de etilo).

10. La 3,3-bis(metiltio)-2-ciano-N-ciclohexil-acrilamida utilizada como material de partida se prepara de modo análogo al descrito en el ejemplo 4. En calidad de disolvente se utiliza 1,2-dimetoxietano. Después de completada la reacción, se separa por destilación el disolvente, se disuelve el residuo en 500 cc de cloruro de metileno y se sacude cinco veces con 500 cc de agua cada vez. El producto bruto obtenido después de secar la fase orgánica y destilar el disolvente, se purifica mediante cristalización; punto de fusión 103°-105°C (en acetato de etilo).

EJEMPLO 22

25. Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1 utilizando, en lugar de 3,3-bis(metiltio)-2-cianoacrilonitrilo, una cantidad equivalente de 3,3-bis(metiltio)-2-ciano-N,N-dimetilacrilamida y manteniendo la mezcla bajo reflujo durante 12 horas. Se obtiene N,N-dimetilamida de ácido 2-benzoxazoliniliden-cianoacético de punto

de fusión 196°C (en acetato de etilo).

5. La 3,3-bis(metiltio)-2-ciano-N,N-dimetil-acrila
mida utilizada como material de partida se prepara de modo
análogo al descrito en el ejemplo 4. En calidad de disol-
vente se utiliza 1,2-dimetoxietano. Después de completada
la reacción se separa por destilación el disolvente, se di-
suelve el residuo en 500cc de cloruro de metileno y se saca
de cuatro veces con 500cc de agua cada vez. El producto bru-
to obtenido después de secar la fase orgánica y destilar
10. el disolvente se purifica mediante cromatografía sobre gel
de sílice. El producto se obtiene en forma de un aceite
que solidifica en cristales después de permanecer en repo-
so durante un tiempo considerable; punto de fusión 45-46°C.

EJEMPLO 23

15. Se repite el procedimiento descrito en el ejem-
plo 1 utilizando, en lugar de 3,3-bis(metiltio)-2-ciano-
-acrilonitrilo, una cantidad equivalente de 3,3-bis(metil-
tio)-2-ciano-N-propil-acrilamida y manteniendo la mezcla
bajo reflujo durante 12 horas. Se obtiene N-propilamina de
20. ácido 2-benzoxazoliniliden-cianoacético de punto de fusión
215-220°C (en acetato de etilo).

25. La 3,3-bis(metiltio)-2-ciano-N-propil-acrilami-
da utilizada como material de partida se prepara de modo
análogo al descrito en el ejemplo 4. En calidad de disol-
vente se utiliza 1,2-dimetoxietano. Después de completada
la reacción se separa por destilación el disolvente, se
disuelve el residuo en 500 cc de cloruro de metileno y se
sacude cuatro veces con 500 cc de agua cada vez. Después
de secar la fase orgánica y destilar el disolvente se ob-

tiene el producto bruto que se purifica mediante cristalización punto de fusión 65°-66°C (en acetato de etilo/hexano).

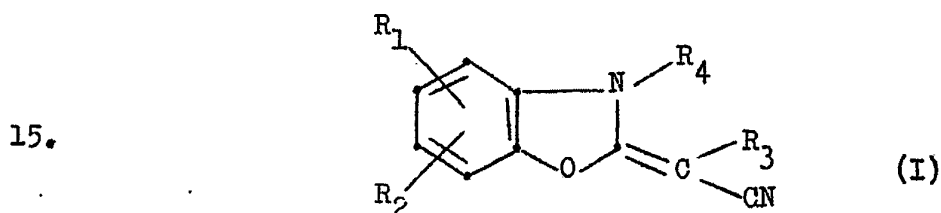
- . . -

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se

5. declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, como divisionales de la solicitud de patente de invención nº 435,832 de fecha 21 de Marzo de 1975, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 4038/74 del 22 de marzo de 1974.

10. 1. Un procedimiento para la preparación de derivados de benzoxazolina, de la fórmula general I



en la que

R₁ y R₂ representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo fenílico,

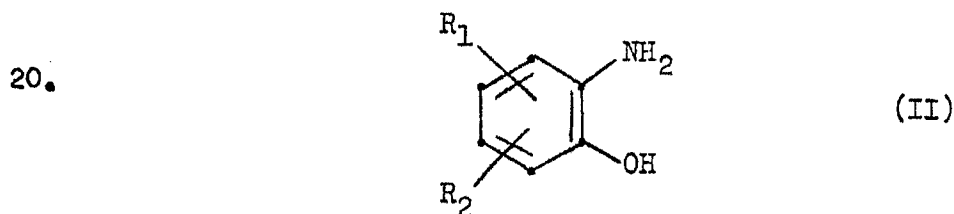
20. R₃ representa un grupo ciano, un grupo R₅OCO en donde R₅ representa un grupo alquílico inferior (C₁-C₈), cicloalquílico (C₃-C₆), alquénílico (C₂-C₈), alquínílico (C₂-C₈), o fenílico, un grupo R₆SO₂, en donde R₆

25. representa un grupo alquílico inferior

5. (C_1-C_8) , cicloalquílico (C_3-C_6) o fenílico, un grupo $(R_7)(R_8)NCO$ en donde R_7 y R_8 representan, cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico inferior (C_1-C_4), cicloalquílico (C_3-C_6) alquénílico (C_2-C_4) o fenílico o R_7 y R_8 junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados representan un anillo de 3 a 7 miembros que puede contener un heteroátomo adicional, o un grupo R_9CO en donde R_9 representa un grupo alquílico inferior (C_1-C_4), cicloalquílico (C_3-C_6) o fenílico y
10. R_4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico inferior (C_1-C_4),

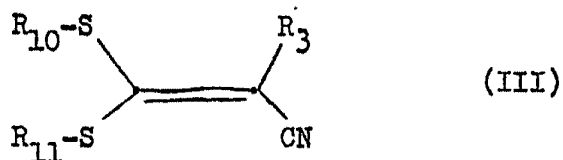
15. y sus sales, caracterizado porque en su realización comprende las siguientes etapas:

a) hacer reaccionar un 2-amino-fenol de la fórmula general



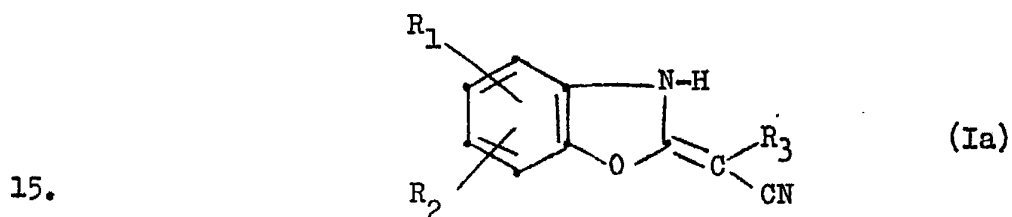
en la que

25. R_1 y R_2 tienen el significado expuesto en esta reivindicación , con un 3,3-bis(alquílico)acrilonitrilo de la fórmula general



en la que

5. R_3 tiene el significado expuesto en esta reivindicación y
- R_{10} y R_{11} representan, cada uno, un grupo de alquilo inferior (C_1-C_4),
- b) someter a alquilación inferior un compuesto
10. obtenido en la etapa anterior de la fórmula Ia



15.

en la que

- R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado expuesto en esta reivindicación,
- o su tautómero,
20. y, si se desea,
- c) convertir finalmente un compuesto ácido de la fórmula I obtenido antes en una sal con una base.

25. 2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un material de partida de la fórmula II o Ia en donde R_1 y R_2 representan, cada uno, un átomo de hidrógeno.

3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza un material de partida de la fórmula III en donde R_3 representa un grupo ciano.

5. 4. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, la reivindicación 2 o la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza hidróxido sódico como la base para la formación de la sal.

10. 5. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, la reivindicación 2 o la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza hidróxido potásico como la base para la formación de la sal.

15. 6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, la reivindicación 2 o la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza amoníaco como base para la formación de la sal.

7. Un procedimiento para la preparación de derivados de benzoxazolina.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 37 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 ABR. 1976
p.a. JAIME USEEN

Firmado: JOSE L. MORA